

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006732

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-109079
Filing date: 01 April 2004 (01.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 0 9 0 7 9

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 0 9 0 7 9
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): J F E スチール株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	A000401533
【提出日】	平成16年 4月 1日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	B32B 15/08
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 内
【氏名】	山中 洋一郎
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 内
【氏名】	鈴木 威
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 内
【氏名】	太田 充紀
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 内
【氏名】	渡辺 真介
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 内
【氏名】	岩佐 浩樹
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 内
【氏名】	北川 淳一
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 内
【氏名】	渡辺 豊文
【特許出願人】	
【識別番号】	000001258
【氏名又は名称】	J F E スチール株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100058479
【弁理士】	
【氏名又は名称】	鈴江 武彦
【電話番号】	03-3502-3181
【選任した代理人】	
【識別番号】	100091351
【弁理士】	
【氏名又は名称】	河野 哲
【選任した代理人】	
【識別番号】	100088683
【弁理士】	
【氏名又は名称】	中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100108855

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔵田 昌俊

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0304222

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

金属板と、この金属板の少なくとも片面に形成されたポリエステルを主成分とする樹脂層とを具備し、

この樹脂層は、上層と金属板に接する下層とを備えた積層樹脂層であり、

この樹脂層の上層は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を主成分とし、グリコール成分としてエチレングリコール及び 1、4-シクロヘキサンジメタノールを主成分とし、かつ全グリコール成分中の 1、4-シクロヘキサンジメタノール成分比率が 1～10 モル %であるポリエステルで構成され、

前記樹脂層の下層は、親水性共重合ポリエステル構成され、

積層樹脂中に含まれるオリゴマー（環状三量体）含有量が、0.3～0.9 質量 %であることを特徴とする容器用樹脂被覆金属板。

【請求項 2】

樹脂層の下層を構成する親水性共重合ポリエステルは、金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸成分が、1～10 モル %共重合されたポリアルキレンテレフタレート系ポリエステルであることを特徴とする請求項 1 に記載の容器用樹脂被覆金属板。

【請求項 3】

金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸成分が共重合された樹脂層の厚みが、0.5～5 μm であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の容器用樹脂被覆金属板。

【請求項 4】

樹脂層の面配向係数が 0.01～0.05 であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の容器用樹脂被覆金属板。

【請求項 5】

樹脂層が、着色顔料または着色染料を含有していることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の容器用樹脂被覆金属板。

【請求項 6】

前記着色顔料は、ジスアゾ系有機顔料を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の容器用樹脂被覆金属板。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 容器用樹脂被覆金属板

【技術分野】

【0001】

本発明は、食品缶詰の缶胴及び蓋等に用いられる容器用樹脂被覆金属板に関する。

【背景技術】

【0002】

食品の包装容器の一形態である金属缶は、機械的強度に優れ、密閉性にも優れることから、内容物の長期保存が可能であり、また、内容物を高温で充填しそのまま密封したり、レトルト処理等の殺菌処理も容易に行なえる。このため、包装容器としての安全衛生性に対する信頼性も高く、更に、加温状態で内容物が保存できたり、使用後の缶体の分別・回収が比較的容易であるという多くの長所を有する。

【0003】

食品用金属缶の内面及び外面には、内容物の風味を保つと同時に、金属缶素材の腐食を防止するため、あるいは缶外面の意匠性の向上、印刷面の保護等を目的として、従来から、熱硬化性樹脂を主成分とする溶剤型塗料が塗布されてきた。しかし、この塗装を施す技術は、焼付け工程が複雑であるばかりでなく、多大な処理時間を必要とし、さらには多量の溶剤を排出するという問題を抱えていたため、これらの問題を解決すべく、熱可塑性樹脂を加熱した金属板に積層する方法が、現在、数多く提案されている。例えば、特許文献1、特許文献2等には、熱圧着が可能なポリエステルフィルムが記載されており、また、特許文献3、特許文献4等には、熱圧着可能なポリエステルフィルムを用いてラミネート金属板及び高絞り比の金属缶体を製造する方法が記載されている。

【0004】

しかしながら、これら従来のポリエステル樹脂被覆金属板を食品缶詰用に用いた場合には、レトルト処理等の高温殺菌処理の際に、ポリエステル樹脂中の低分子量物であるオリゴマー（環状三量体）が樹脂表面に析出し、これが白い粉状に見えることから、意匠性を損なわせるという問題があった。また、高温の水蒸気が樹脂内に侵入して、樹脂中に気泡（空隙）を形成することによって、フィルム表面が白く濁ったように変色する現象（白化現象。詳細については、後述する。）も発生することから、改善が求められていた。

【0005】

これらの問題を解決するため、ポリエステル樹脂中に含まれるオリゴマー量を低減する手法が採られている。例えば、特許文献5には、フィルム中に含まれているオリゴマー量を1.3質量%以下に規定することで、レトルト処理等の高温処理を行なっても、低分子量物の析出が抑制される旨、開示されている。しかし、食品缶詰に施されるレトルト処理は、120℃以上、90分間という高温長時間処理のため、当該技術の実施例に示されているような1.0質量%以上という規定では、オリゴマー析出を抑制することは不可能である。また、特許文献6には、ポリエステルの酸末端ジエステルオリゴマーの水溶出量を抑制する技術が開示されているが、前記意匠性を劣化させるのは、環状三量体オリゴマーであるため、当該技術を用いても、特性の改善は達成できない。

【0006】

一方、意匠性劣化のもう一つの原因であるフィルム表面の白化現象についても、いくつかの改善技術に関する提案がなされている。例えば、特許文献7には、金属板に積層されたポリエステル樹脂層、特に金属板近傍の樹脂層の結晶化の状態および非近傍の樹脂層の結晶の配向の状態を適正な範囲にコントロールする技術が開示されている。当該技術は、金属板近傍の無定形層の、レトルト処理によって結晶化する速度が、該被覆金属板表面の結露部分と非結露部分とで異なるため、互いに光の屈折率や体積の異なる樹脂層となって光の散乱が生じ、表面が白化するという推定メカニズムに基づくものである。しかし、我々がこの白化現象を詳細に解析した結果、フィルム内への水蒸気浸透によってフィルム内部に気泡が形成され、気泡部で光の散乱が生ずることが原因であることを新たに見出した。従って、特性改善のためには、フィルム内での気泡形成を抑制することが重要であり、

従来技術に見られるような手法では、本質的な改善は期待できない。また、特許文献 8 は、レトルト処理時のポリマーの結晶化速度が遅く、結晶がゆっくりと成長して大きくなることで、微結晶を多数生成させることで特性改善が図れる旨、開示されている。しかし、該技術も、白濁現象のメカニズム把握が十分でないため、特性改善のための妥当な技術とはいえない。

【特許文献 1】特開平 5-156040 号公報、特許請求の範囲の記載など

【特許文献 2】特開平 7-195617 号公報、特許請求の範囲の記載など

【特許文献 3】特開平 3-212433 号公報、特許請求の範囲の記載など

【特許文献 4】特開平 5-92535 号公報、特許請求の範囲の記載など

【特許文献 5】特開平 10-110046 号公報、特許請求の範囲の記載など

【特許文献 6】特開平 11-79189 号公報、特許請求の範囲の記載など

【特許文献 7】特開平 6-155660 号公報、特許請求の範囲の記載など

【特許文献 8】特開平 5-331302 号公報、特許請求の範囲の記載など

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、レトルト殺菌処理後の意匠性に優れるとともに、食品缶詰に要求される各種性能を兼ね備えた容器用樹脂被覆金属板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、金属板の少なくとも片面に形成した樹脂層を積層樹脂層構造として、その上層をジカルボン酸成分としてテレフタル酸を主成分とし、グリコール成分としてエチレングリコール及び 1、4-シクロヘキサジメタノールを主成分とするポリエステルで構成し、金属板に接する下層を親水性共重合ポリエステルで構成することにより、レトルト殺菌処理後の意匠性を確保するとともに、食品缶詰に要求される各種性能を兼ね備えた容器用樹脂被覆金属板が得られることを見出した。

【0009】

本発明は、上記の知見に基づきなされたもので、その要旨は以下のとおりである。

【0010】

(1) 金属板と、この金属板の少なくとも片面に形成されたポリエステルを主成分とする樹脂層とを具備し、

この樹脂層は、上層と金属板に接する下層とを備えた積層樹脂層であり、

この樹脂層の上層は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を主成分とし、グリコール成分としてエチレングリコール及び 1、4-シクロヘキサジメタノールを主成分とし、かつ全グリコール成分中の 1、4-シクロヘキサジメタノール成分比率が 1～10 モル % であるポリエステルで構成され、

前記樹脂層の下層は、親水性共重合ポリエステルで構成され、

積層樹脂中に含まれるオリゴマー（環状三量体）含有量が、0.3～0.9 質量 % であることを特徴とする容器用樹脂被覆金属板。

【0011】

(2) 樹脂層の下層を構成する親水性共重合ポリエステルは、金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸成分が、1～10 モル % 共重合されたポリアルキレンテレフレート系ポリエステルであることを特徴とする (1) に記載の容器用樹脂被覆金属板。

【0012】

(3) 金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸成分が共重合された樹脂層の厚みが、0.5～5 μm であることを特徴とする (1) または (2) に記載の容器用樹脂被覆金属板。

【0013】

(4) 樹脂層の面配向係数が0.01～0.05であることを特徴とする(1)ないし(3)のいずれかに記載の容器用樹脂被覆金属板。

【0014】

(5) 樹脂層が、着色顔料または着色染料を含有していることを特徴とする(1)ないし(4)のいずれかに記載の容器用樹脂被覆金属板。

【0015】

(6) 前記着色顔料は、ジスアゾ系有機顔料を含むことを特徴とする(5)に記載の容器用樹脂被覆金属板。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、レトルト殺菌処理後の意匠性、成形性、密着性等に優れた容器用樹脂被覆金属板を得ることができる。さらに、本発明に係る樹脂被覆金属板は、絞り加工等を行う容器用素材、特に食缶容器用素材として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0018】

(金属板)

まず、本発明のベースとなる金属板は、缶用材料として広く使用されているアルミニウム板や軟鋼板等を用いることができ、特に下層が金属クロム、上層がクロム水酸化物からなる二層皮膜を形成させた表面処理鋼板(いわゆるTFS)等が最適である。TFSの金属クロム層、クロム水酸化物層の付着量については、特に限定されないが、加工後密着性、耐食性の観点から、何れもクロム換算で、金属クロム層は70～200mg/m²、クロム水酸化物層は10～30mg/m²の範囲とすることが望ましい。

【0019】

(樹脂層)

本発明の金属板の少なくとも片面に形成する樹脂層は、ポリエステルを主成分とし、上層と、金属板に接する下層とを備えた複層構造とする。

(樹脂層／上層)

本発明の樹脂層の上層(樹脂層(1))は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を主成分とし、グリコール成分としてエチレングリコールと1,4-シクロヘキサジメタノール(以下、1,4-CHDMと略記する)とを主成分とし、かつ全グリコール成分中の1,4-CHDM成分の比率が1～10モル%であるポリエステルであることが必須である。ここでいう主成分とは、各成分中85モル%以上、好ましくは90モル%以上であることを指す。樹脂層(1)のポリエステルの構成するその他のジカルボン酸成分とグリコール成分の少量成分の例としては、ジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられ、グリコール成分としてはジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,6-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】

本発明で規定した量の1,4-CHDM成分を含む共重合ポリエステルは、食品缶詰に施されるレトルト殺菌処理時のような高温かつ長時間処理において、ポリエステルの低分子量物であるオリゴマー(環状三量体)の析出を抑制し、優れた意匠性を確保できるという作用効果を有する。後述する実施例に示すとおり、1,4-CHDM成分を含有しないこと以外は同様の成分からなるポリエステルは、レトルト殺菌処理後、オリゴマーが樹脂表面に白い粉として析出し、意匠性が劣化するのに対して、1モル%以上の1,4-CHDM成分を含有する共重合ポリエステルでは、ごく少量の析出に抑制され、良好な意匠性が維持される。なお、1,4-CHDM成分添加による効果は、ポリエステル分子を不規

則化させることによる、樹脂溶融押し出し時のオリゴマー生成抑制機能と、樹脂表面に拡散しようとするオリゴマーを捕捉する機能と考えられる。

【0021】

共重合ポリエステル中の1,4-CHDM成分の含有量が1モル%未満の場合は、オリゴマー析出を抑制する効果が不十分であり、一方、10モル%超となると、析出抑制効果が飽和している範囲であり、これ以上の添加は単にコストアップとなるだけであるため、望ましくない。なお、ここで、ポリエステル樹脂層(1)が2種類以上のポリエステルからなる場合の1,4-CHDM共重合量は、ポリエステル全体の共重合量から定義されるものとする。

【0022】

1,4-CHDMの含有量をかかえる範囲に調整する手法としては、例えばシクロヘキサンジメチル共重合ポリエチレンテレフタレートの場合について挙げると、ポリエチレンテレフタレートを重合する際にシクロヘキサンジメチルをモノマーとして用いる方法や、ポリエチレンテレフタレートとシクロヘキサンジメチル共重合ポリエチレンテレフタレートをブレンドする方法などがある。

【0023】

本発明におけるポリエステル樹脂層(1)の融点は、耐熱性の観点から220℃以上であることが望ましい。ここで、ポリエステル樹脂の融点とは、いわゆる示差走査熱量法(DSC法)により検出される融解時の吸熱ピーク温度のことである。また、融解時の吸熱ピークが複数表れた場合の主たる融点とは、吸熱ピークの最大のものをいう。

【0024】

(樹脂層／下層)

本発明の樹脂層の下層(樹脂層(2))は、親水性共重合ポリエステル樹脂からなる。ここで、好適な親水性共重合ポリエステル樹脂として、金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸成分が共重合されたポリアルキレンテレフタレート系ポリエステルが挙げられる。ここで、ポリアルキレンテレフタレートは、1~10モル%の金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸を共重合されてなる。更に、金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸としては、具体的には、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、4-ナトリウムスルホフタル酸、4-ナトリウムスルホ-2,6-ナフタレンジカルボン酸、及びこれらのナトリウムを他の金属(カリウム、リチウムなど)で置換した化合物、及びその誘導体が挙げられるが、その中でも5-アルカリ金属スルホイソフタル酸が好ましく、更には5-ナトリウムスルホイソフタル酸が好ましい。

【0025】

金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸成分を、本発明で規定した範囲で含有するポリアルキレンテレフタレート系ポリエステルは、レトルト殺菌処理時に発生する白化現象を抑制する効果を有する。レトルト白化現象は、前述のように、水蒸気が樹脂層中に浸透することから生じる。樹脂中に侵入した水蒸気は、樹脂中を拡散し、金属板との界面近傍まで到達する。レトルト殺菌処理開始直後は、缶内に充填された内容物が常温に近い状態にあるため、缶の外部から内部にかけて温度勾配が生じる。すなわち、樹脂中を拡散する水蒸気は、金属板に近づくにつれ、冷却されることとなり、界面近傍で液化し、凝縮水となって液胞を形成するものと考えられる。処理時間の経過とともに、缶全体が高温となるにしたがい、金属板界面に形成した液胞の気化が起こり、その部分が気泡となってレトルト殺菌処理後も樹脂中に残留するものと考えられる。気泡部分は、周囲の樹脂と屈折率が異なることから、光の散乱をまねき、樹脂表面が白化して見えることとなる。

【0026】

したがって、白化を抑制するためには、a. 水蒸気の侵入を抑止するか、b. 気泡形成のもとになる液胞の形成を抑止すれば良いこととなる。ここで、a. については、蒸着フィルム等の適用が考えられるが、蒸着層が成形性に乏しいため、缶成形には追従しない。また、他の特殊フィルムの適用も考えられるが、高価であり、大幅なコストアップにつながるた

め、適正でない。そこで、発明者らは、b.の技術に着目し鋭意検討した結果、親水性樹脂の適用が効果的であることを見出した。親水性樹脂を金属板に接するよう、複層樹脂の下層に形成することにより、水蒸気が液化し水となったところで、水を分子レベルで分断して樹脂中に捕捉することで、水の凝縮に伴う巨大な液胞の形成を効果的に抑制することが可能となる。

【0027】

金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸成分を共重合されてなるポリエステルは、金属スルホネート基のイオン性によって、極性が変化する。金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸の共重合率が1モル%未満の場合には、親水性が十分でなく、凝縮水の形成を効果的に抑止できず、樹脂表面が白化してしまう。しかし、金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸成分の共重合率が高くなるにつれて、ポリエステル分子鎖間の凝集力が高くなり、熔融粘度が著しく高くなる。金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸の共重合率が10モル%を超える場合には、分子間のイオン結合に起因するゲル化が著しく、熔融粘度が高くなりすぎて、樹脂形成不能となる。従って、金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸の共重合率は、1～10モル%の範囲が適正である。

【0028】

本発明のポリアルキレンテレフタレート系ポリエステルは、その80%以上がアルキレンテレフタレート繰り返し単位からなるものであることが望ましい。アルキレンテレフタレートとしては、エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート、プロピレンテレフタレートなどを好適な例としてあげることができる。中でもエチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とするポリエステル系共重合体は、強伸度特性に優れることから、好ましい。

【0029】

本発明の金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸が1～10モル%共重合されたポリアルキレンテレフタレート系ポリエステルは、本発明の目的を損なわない範囲で他の第三成分が共重合されていてもよい。例えば、テレフタル酸の代わりに用いる化合物としては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、1,4シクロヘキサレンジカルボン酸等の、芳香族、脂肪族、脂環族ジカルボン酸及びそれらの誘導体を挙げることができる。アルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリアルキレングリコールのような芳香族、脂肪族、脂環族のジオール化合物を用いることができる。なお、これらのポリマーには必要に応じて例えば、酸化防止剤、安定剤、制電剤、消臭剤、微細孔形成剤等を含含有してもよい。

【0030】

金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸成分が共重合されたポリアルキレンテレフタレート系ポリエステルからなる、本発明の樹脂層の下層（樹脂層(2)）の厚みは、0.5～5 μm であることが望ましい。0.5 μm 未満の場合、気泡形成が樹脂層(1)の内部で生じてしまい、樹脂層(2)の効果が得られない。5 μm 超の場合、気泡形成抑制効果が飽和するとともに、湿潤下での密着性が劣化する傾向が認められるため、好ましくない。従って、厚みは、0.5～5 μm の範囲が適正である。

【0031】

(複層樹脂)

複層樹脂中に含まれるオリゴマー（環状三量体）量を全樹脂層に対して、0.3～0.9質量%とすることで、食品缶詰に施されるレトルト殺菌処理時のような高温かつ長時間処理において、オリゴマー（環状三量体）の析出を抑制し、優れた意匠性を確保できるという作用効果を有する。オリゴマー量が0.9質量%を超えると、樹脂層(1)のCHDM量を本発明の範囲としても、オリゴマーの析出を抑制困難となる。一方、0.3質量%未満とすることは、工業的に困難であるため、いたずらに樹脂のコストアップをまねくだけである。従って、本発明の複層樹脂中に含まれるオリゴマー量は、0.3～0.9質量%

の範囲が適正である。より好ましくは、0.3～0.7質量%とする。

【0032】

複層樹脂中の環状三量体オリゴマーの含有量を、0.9質量%以下に押さえる手段としては、特に限定されないが、例えばポリエステル系フィルムを製膜後、フィルムから水または有機溶剤でオリゴマーを抽出除去する手段が挙げられる。この抽出方法は、ポリエステル原料重合製造時に行なってもよい。ポリエステル原料を調整する段階で、オリゴマー生成が少なくなる様に重合を行なう方法も効果的であり、例えば、減圧加熱処理法、固相重合法、前記抽出法が挙げられ、これらの手段を単独で用いるかまたは組み合わせて原料を調整すればよい。

【0033】

更に、本発明で用いる、金属板上に被覆された後の樹脂層の構造としては、面配向係数で0.01～0.05であることが望ましい。0.01未満であると、ポリエステル樹脂層中の配向成分が少ないため、耐衝撃性に劣る。このため、缶を誤って落下した際など樹脂が割れ易く耐食性が著しく劣化してしまう。一方、0.05超となると、配向成分が過度に多いため、加工性が乏しくなり、食缶への製缶が困難となってしまう場合がある。

【0034】

また、樹脂層の厚みとしては、5～30 μm であることが望ましく、さらに好ましくは、10～20 μm である。

【0035】

本発明に用いるポリエステル樹脂層は、固体分解能NMR構造解析1,4配位のベンゼン環炭素の緩和時間 $T1\rho$ が150 msec以上である二軸延伸ポリエステルフィルムをラミネートした層であることが好ましい。二軸延伸フィルムは、未延伸フィルムに比べて優れた特徴をもち、引張強度、引裂強さ、衝撃強さ、水蒸気透過性、ガス透過性などの性質が著しく向上する。また、緩和時間 $T1\rho$ は、分子運動性を表わすものであり、緩和時間 $T1\rho$ を増加するとフィルム内の非晶部拘束力が高まる。二軸延伸フィルムの状態において、1,4配位のベンゼン環炭素の緩和時間 $T1\rho$ が増加することにより、1,4配位のベンゼン環炭素部位の分子整列性を制御し、結晶構造にも似た安定構造を形成し、これによって、成形時における非晶部分の結晶化を抑制できるようになる。すなわち、非晶部の運動性が低下し、結晶化のための再配向挙動が抑制されるようになる。1,4配位のベンゼン環炭素の緩和時間 $T1\rho$ を150 msec以上とすることで、上記の優れた効果を十分に発揮できるようになり、ラミネート後に高度の加工が行われる場合であっても、優れた成形性、耐衝撃性が得られるようになる。このような観点から、1,4配位のベンゼン環炭素の緩和時間 $T1\rho$ は、より好ましくは180 msec以上、さらに好ましくは200 msec以上である。

【0036】

1,4配位のベンゼン環炭素の緩和時間 $T1\rho$ を150 msec以上にする方法としては、フィルム製造時に縦延伸工程で高温予熱法、高温延伸法を組み合わせることで採用することにより可能である。しかしこれに限定されるものでなく、例えば原料の固有粘度、触媒、ジエチレングリコール量や延伸条件、熱処理条件などの適正化によっても1,4配位のベンゼン環炭素の緩和時間 $T1\rho$ を150 msec以上とすることは可能である。フィルム製造時の縦延伸の予熱温度としては、90℃以上が好ましく、より好ましくは100℃以上、さらに好ましくは110℃以上である。また延伸温度は105℃以上が好ましく、より好ましくは110℃以上、さらに好ましくは115℃以上である。

【0037】

また、固体高分解能NMRによる構造解析における1,4配位のベンゼン環炭素の緩和時間 $T1\rho$ が150 msec以上である二軸延伸ポリエステルフィルムをラミネートした容器成形後に容器内面側になる樹脂層は、複屈折率が0.02以下である領域が、金属板との接触界面から樹脂厚み方向に5 μm 未満であることが好ましい。

【0038】

ラミネート金属板の製造は、フィルムを熱せられた金属板に接触させ圧着することで金

属板界面のフィルム樹脂を溶融させ、金属板に濡れさせることでフィルムとの接着を行うのが通常である。従って、フィルムと金属板との密着性を確保するためにはフィルムが溶融していることが必要であり、必然的にラミネート後の金属板と接する部分のフィルム複屈折率は低下することとなる。本発明に規定するようにこの部分のフィルム複屈折率が0.02以下であれば、ラミネート時のフィルム溶融濡れが十分であったことを示すものであり、すなわち優れた密着性を確保することが可能となる。

【0039】

また、上記に示す複屈折率が0.02以下の部分の厚みは、金属板との接触界面からフィルム厚み方向へ5 μ m未満の領域に限定することが望ましい。この理由は以下のとおりである。

【0040】

本発明で示す緩和時間 $T_1\rho$ で表現される分子運動性は、フィルムが完全溶融するとその効果が乏しくなり、以後の加工・加熱処理において容易に結晶化が生じフィルムの成形性が劣化してしまう欠点を有する。上記に記載したようにフィルム密着性を確保するためには、フィルムの溶融濡れが必須となる。フィルムが溶融した部分すなわちフィルムの複屈折率が0.02以下である部分の厚みを5 μ m未満に規制することで、容器成形後に容器内面側になる樹脂層（フィルムラミネート層）の密着性を確保しつつ、成形性を高いレベルで両立することが可能となる。

【0041】

このようなポリエステル樹脂の複屈折率は、以下の測定手法にて求められる。

【0042】

偏光顕微鏡を用いてラミネート金属板の金属板を除去した後のフィルムの断面方向のレタデーションを測定し、樹脂フィルムの断面方向の複屈折率を求める。フィルムに入射した直線偏光は、二つの主屈折率方向の直線偏光に分解される。この時、高屈折率方向の光の振動が低屈折率方向よりも遅くなり、そのためフィルム層を抜けた時点で位相差を生じる。この位相差をレタデーションRと呼び、複屈折率 Δn との関係は、式(1)で定義される。

【0043】

$$\Delta n = R / d \cdots (1)$$

但し、d：フィルム層の厚み

次に、レタデーションの測定方法について説明する。単色光を偏光板を通過させることで、直線偏光とし、この光をサンプル（フィルム）に入射する。入射された光は上記のように、レタデーションを生じるため、フィルム層を透過後、楕円偏光となる。この楕円偏光はセナルモン型コンペンセーターを通過させることにより、最初の直線偏光の振動方向に対して θ の角度をもった直線偏光となる。この θ を偏光板を回転させて測定する。レタデーションRと θ の関係は式(2)で定義される。

【0044】

$$R = \lambda \cdot \theta / 180 \cdots (2)$$

但し、 λ ：単色光の波長

よって複屈折率 Δn は、式(1)、(2)から導き出される式(3)で定義される。

【0045】

$$\Delta n = (\theta \cdot \lambda / 180) / d \cdots (3)$$

また、樹脂層に着色顔料を添加することで、下地の金属光沢を利用した光輝色の付与も可能であり、優れた意匠性を得ることができる。樹脂表面への印刷と異なり、樹脂内に直接顔料を添加して着色しているため、容器成形工程においても色調が脱落する問題もなく、良好な外観を保持できる。また、一般的に容器成形後には塗装印刷が施されるが、着色樹脂層を形成することで工程の一部を省略することができ、コストの低減、有機溶剤、二酸化炭素の発生を抑制することができる。

【0046】

添加する顔料としては、容器成形後に優れた意匠性を発揮できることが必要であり、係

る観点からは、二酸化チタンなどの無機系顔料やジスアゾ系有機顔料を使用できる。これらは着色力が強く、展延性にも富むため、容器成形後も良好な意匠性を確保できるので好適である。特に、容器内面側となる樹脂層に添加する顔料としては、二酸化チタンの使用が望ましい。容器開封後、内容物の色が映えるとともに、清潔感を付与できるためである。一方、容器外面側となる樹脂層に添加する顔料としては、ジスアゾ系顔料の使用が望ましい。透明性に優れながら着色力が強く、展延性に富むため、製缶後も光輝色のある外観が得られるためである。

【0047】

二酸化チタンの添加量は、樹脂層に対して、質量比で5～30%であることが望ましい。5%未満であると、白色度が十分でなく、良好な意匠性が確保できない。一方、30%超の含有量となると、白色度が飽和するとともに経済的にも不利であるため、30%未満とすることが望ましい。なお、顔料の添加量は、顔料を添加した樹脂層に対する（下層の樹脂層に添加した場合は、下層の樹脂層に対する）割合である。

【0048】

ジスアゾ系顔料としては、カラーインデックス（C.I.登録の名称）が、ピグメントイエロー12、13、14、16、17、55、81、83、180、181のうちの少なくとも1種類を用いることができる。特に、色調（光輝色）の鮮映性、レトルト殺菌処理環境での耐ブリーディング性（顔料がフィルム表面に析出する現象に対する抑制能）などの観点から、分子量が大きくPET樹脂への溶解性が乏しい顔料が望ましく、分子量が700以上の、ベンズイミダゾロン構造を有するC.I.ピグメントイエロー180がより好ましく用いられる。

【0049】

ジスアゾ系顔料の添加量は、樹脂層に対して、質量比で0.1～2%とすることが望ましい。添加量が0.1%未満であると発色が乏しく、不適である。2%以上となると、透明性が乏しくなり光輝性に欠けた色調となってしまうためである。

【0050】

次に、樹脂層の製造方法について説明する。製造方法は特に限定されないが、例えば各ポリエステル樹脂を必要に応じて乾燥した後、単独及び／または各々を公知の溶融積層押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加等の方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得ることができる。

【0051】

さらに、この未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸することにより二軸延伸フィルムを得る。延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができるが、延伸方式は好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同じに延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

【0052】

樹脂層に顔料を含有する方法としては、以下の方法が一般的である。固相重合する前のポリエステルチップを溶融したものに、顔料をブレンド混合し、着色したポリエステルチップと未着色ポリエステルチップを規定の割合でブレンド混合し、溶融押し出しする。

【0053】

次に、容器用樹脂被覆金属板の製造方法について説明する。本発明では、例えば、金属板をフィルムの融点を超える温度で加熱し、その両面に樹脂フィルムを圧着ロール（以後ラミネートロールと称す）を用いて接触させ熱融着させる方法を用いることができる。

【0054】

ラミネート条件については、本発明に規定する樹脂層が得られるように適宜設定される。例えば、ラミネート開始時の温度を280℃以上とし、ラミネート時にフィルムの受ける温度履歴として、フィルムの融点以上で接している時間を1～20msecの範囲とすることが好適である。このようなラミネート条件を達成するためには、高速でのラミネートに加え、接着中の冷却も必要である。ラミネート時の加圧は特に規定するものではない。

が、面圧として $9.8 \sim 294 \text{ N} (1 \sim 30 \text{ kgf/cm}^2)$ が好ましい。この値が低すぎると、融点以上であっても時間が短時間であるため十分な密着性を得難い。また、加圧が大きいとラミネート金属板の性能上は不都合がないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく設備的な強度が必要となり装置の大型化を招くため不経済である。

【0055】

また本発明では、樹脂層をフィルムに成形して金属板に被覆するのを原則とするが、樹脂層の規定が本発明の範囲内であれば、樹脂層をフィルムに成形せずに、樹脂層を溶融し、金属板表面に被覆する溶融押出しラミネーションを適用することも可能である。

【実施例】

【0056】

以下、本発明の実施例について説明する。

【0057】

厚さ 0.18 mm ・幅 977 mm の冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した鋼板を、脱脂、酸洗後、クロムめっきを行い、クロムめっき鋼板(TFS)を製造した。クロムめっきは、 CrO_3 、 F^- 、 SO_4^{2-} を含むクロムめっき浴でクロムめっき、中間リンス後、 CrO_3 、 F^- を含む化成処理液で電解した。その際、電解条件(電流密度・電気量等)を調整して金属クロム付着量とクロム水酸化物付着量を、Cr換算でそれぞれ 120 mg/m^2 、 15 mg/m^2 に調整した。

【0058】

次いで、図1に示す金属板の被覆装置を用い、前記で得たクロムめっき鋼板1を金属帯加熱装置2で加熱し、ラミネートロール3で前記クロムめっき鋼帯1の両方の面に、容器成形後に容器内面側及び容器外面側になる樹脂フィルムとして、表1～表3に示すフィルム4a、4bを被覆(熱融着)し被覆金属板を製造した。なお、容器外面側になる樹脂フィルムは、すでに下層と上層の樹脂層が積層されており、下層が金属板に接するように被覆した。なお、積層樹脂層の樹脂フィルムを製造する方法としては、上層に用いる樹脂と、下層に用いる樹脂とを各々別の押出機に供給して、口金上部に設置したフィードブロック内にて積層して一挙にフィルムシートを得る共押出し法や、予め下層に用いる樹脂のみからなるフィルムを成膜し、その上に上層に用いる樹脂を押出しラミネートする方法などを好適に用いることができる。生産性の観点からは共押出し法が好ましい。

【0059】

ラミネートロール3は内部水冷式とし、被覆中に冷却水を強制循環し、フィルム接着中の冷却を行った。

【0060】

使用したフィルムの特性、以上の方法で製造した被覆金属板及び被覆金属板上のフィルムの特性についての方法、測定、評価方法を下記に示す。

【0061】

(1) フィルム内オリゴマー含有量の測定

フィルム内のオリゴマー含有量は公知の手法により分析した。まず、フィルム試料 50 mg をヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)/クロロホルム(CHCl_3)(50/50)2mlに溶解した後、 CHCl_3 を8ml加えて希釈し、これをアセトニトリル(CH_3CN)で100mlにメスアップした。この溶液の一部をフィルターでろ過し、ろ液を逆相系HPLCにより分析し、環状3量体成分を定量した。

【0062】

(2) オリゴマー析出量の測定

樹脂金属板を、レトルト殺菌炉内に配置し、 125°C 、90分間のレトルト処理を行った。

【0063】

処理後、樹脂金属板の表面に析出したオリゴマー量を、以下の方法により測定した。

【0064】

$4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ に切断したラミネート鋼板のフィルム表面を、メタノールを含浸させた一

定量の脱脂綿によりきれいに拭き取り、その後用いた脱脂綿をアセトニトリル 10 ml で洗浄した。この溶液の一部をフィルターでろ過し、ろ液を逆相系 HPLC により分析し、環状 3 量体成分を定量した。

【0065】

(評点について)

○：オリゴマー析出量が $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満 (肉眼では、オリゴマーの析出が確認できないレベル)

△：オリゴマー析出量が $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 1.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満 (肉眼で、オリゴマーの析出が確認できるレベル)

×：オリゴマー析出量が $1.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 (オリゴマーの析出が顕著で、表面が白化)

(3) 被覆後フィルムの面配向係数

ナトリウム D 線 (波長 589 nm) を光源として、アッペ屈折計を用いて、長手方向、幅方向、厚み方向の屈折率 (それぞれ N_x 、 N_y 、 N_z) を測定し、面配向係数 N_s を、 $N_s = (N_x + N_y) / 2 - N_z$ で計算して求めた。なお、測定は、被覆後のフィルムの任意の位置：10箇所について行い、その平均値を面配向係数とした。

【0066】

(4) 成形性

被覆金属板にワックス塗布後、直径 179 mm の円板を打ち抜き、絞り比 1.80 で浅絞り缶を得た。次いで、この絞り缶に対し、絞り比 2.20 及び 2.90 で再絞り加工を行った。この後、常法に従いドローミング成形を行った後、トリミングし、次いでネックインーフランジ加工を施し深絞り缶を成形した。このようにして得た深絞り缶のネックイン部に着目し、フィルムの損傷程度を目視観察した。

【0067】

(評点について)

◎：成形後フィルムに損傷なく、フィルム白化も認められない。

【0068】

○：成形可能であるが、フィルム白化が認められる。

【0069】

×：缶が破胴し、成形不可能。

【0070】

(5) 耐レトルト白化性

上記 (4) で成形可能であった缶に対し、缶内に常温の水道水を満たした後、蓋を巻き締めて密閉した。その後、缶底部を下向きにしてレトルト殺菌炉の中に配置し、125℃で90分間、レトルト処理を行った。処理後、缶底部外面の外観変化を目視観察した。

【0071】

(評点について)

◎：外観変化なし

○：外観にかすかな曇り発生

×：外観が白濁 (白化発生)

××：外観が顕著に白濁 (顕著な白化発生)

(6) 密着性

上記 (4) で成形可能であった缶に対し、缶胴部よりピール試験用のサンプル (幅 15 mm × 長さ 120 mm) を切り出した。切り出したサンプルの長辺側端部からフィルムを一部剥離し、引張試験機で剥離した部分のフィルムを、フィルムが剥離されたクロムめっき鋼板とは反対方向 (角度：180°) に開き、引張速度 30 mm/min でピール試験を行い、幅 15 mm あたりの密着力を評価した。なお、密着力測定対象面は、缶内面側とした。

【0072】

(評点について)

◎：1.47 N／15 mm以上(0.15 kg f／15 mm以上)。

○：0.98 N／15 mm以上、1.47 N／15 mm未満(0.10 kg f／15 mm以上、0.15 kg f／15 mm未満)。

×：0.98 N／15 mm未満(0.10 kg f／15 mm未満)。

(7) 耐衝撃性

上記(4)で成形可能であった缶に対し、水を満中し、各試験について10個ずつを高さ1.25 mから塩ビタイル床面へ落とした後、電極と金属缶に6 Vの電圧をかけて3秒後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求めた。

【0073】

(評点について)

◎：0.01 mA未満。

【0074】

○：0.01 mA以上、0.1 mA未満。

【0075】

×：0.1 mA以上。

【0076】

以上により得られた結果を併せて表1～表2に記す。

表 1

No.	金属板上に形成した樹脂層					フィルム(樹脂層)厚み	
	上層樹脂		下層樹脂		共重合比 (モル%)	上層	下層
	ポリエステル	共重合比 (モル%)	ポリエステル				
発 明 例	1	PET/CHDM*	3	5-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	3	10.5	1.5
	2	PET/CHDM	5	5-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	3	10.5	1.5
	3	PET/CHDM	9	5-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	3	10.5	1.5
	4	PET/CHDM	7	5-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	3	10.5	1.5
	5	PET/CHDM	5	5-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	3	10.5	1.5
	6	PET/CHDM	5	5-カリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	6	10.5	1.5
	7	PET/CHDM	5	5-カリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	3	10.5	1.5
	8	PET/CHDM	5	5-カリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	4	11.5	0.5
	9	PET/CHDM	5	4-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	4	9.0	3.0
	10	PET/CHDM	4	4-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	3	7.0	5.0
	11	PET/CHDM	4	4-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	3	10.5	1.5
	12	PET/CHDM	4	4-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	4	10.5	1.5
	13	PET/CHDM	5	2-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	4	10.5	1.5
	14	PET/CHDM	4	2-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	4	10.5	1.5
	15	PET/CHDM	4	2-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	4	10.5	1.5
比 較 例	1	PET/CHDM	0.5	2-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	5	10.5	1.5
	2	PET/CHDM	4	4-ナトリウムスルホイソフタル酸共重合 PET	0.5	10.5	1.5
	3	PET	0	PET	0	10.5	1.5

*CHDM:シクロヘキサジメタノール

表1(つづき)

No.	金属板上に形成した樹脂層					面配向 係数
	添加着色顔料／着色染料		添加したフィルム (樹脂)層		オリゴマー(環状三量体) 含有量(重量%)	
	種類			添加量 (重量%)		
発 明 例	1	—	—	—	0.8	0.03
	2	—	—	—	0.8	0.03
	3	—	—	—	0.8	0.03
	4	—	—	—	0.7	0.03
	5	—	—	—	0.7	0.03
	6	ジスアゾベンズイミダゾロン顔料	上層	0.5	0.7	0.03
	7	ジスアゾベンズイミダゾロン顔料	上層	1.0	0.7	0.03
	8	ジスアゾベンズイミダゾロン顔料	上層	0.9	0.7	0.03
	9	ジスアゾベンズイミダゾロン顔料	上層	0.5	0.7	0.03
	10	ジスアゾベンズイミダゾロン顔料	上層	0.5	0.7	0.03
	11	ジスアゾベンズイミダゾロン顔料	上層	0.5	0.6	0.03
	12	ジスアゾベンズイミダゾロン顔料	上層	0.5	0.5	0.03
	13	ジスアゾベンズイミダゾロン顔料	上層	0.5	0.4	0.03
	14	ジスアゾベンズイミダゾロン顔料	上層	0.5	0.8	0.01
	15	ジスアゾベンズイミダゾロン顔料	上層	0.5	0.8	0.05
比 較 例	1	—	—	—	0.7	0.03
	2	—	—	—	1.0	0.03
	3	—	—	—	0.7	0.03

【表 2】

表 2

	No.	オリゴマー 析出性	耐レトルト 白化性	成形性	密着性	耐衝撃性
発 明 例	1	○	◎	◎	◎	◎
	2	○	◎	◎	◎	◎
	3	○	◎	◎	◎	◎
	4	○	◎	◎	◎	◎
	5	○	◎	◎	◎	◎
	6	○	◎	◎	◎	◎
	7	○	◎	◎	◎	◎
	8	○	○	◎	◎	◎
	9	○	◎	◎	◎	◎
	10	○	◎	◎	◎	◎
	11	○	◎	◎	◎	◎
	12	○	◎	◎	◎	◎
	13	○	◎	◎	◎	◎
	14	○	◎	◎	◎	○
	15	○	◎	○	◎	◎
比 較 例	1	×	◎	◎	◎	◎
	2	×	×	◎	◎	◎
	3	×	××	◎	◎	◎

【0079】

表1～表2に示すように、本発明範囲の発明例は、何れも、耐オリゴマー析出性・耐レトルト白化性に優れ、レトルト殺菌処理後において優れた意匠性を保持でき、更に成形性、密着性等の特性についても良好である。一方、比較例は、耐オリゴマー析出性、耐レトルト白化性のいずれかが劣り、レトルト殺菌処理後、意匠性が大幅に劣化してしまう。

【図面の簡単な説明】

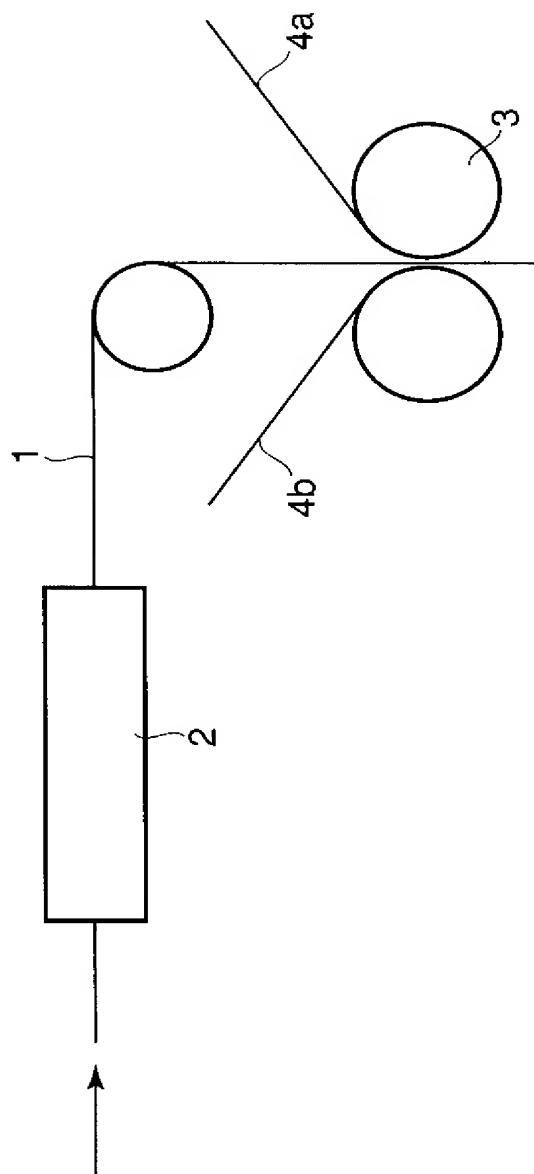
【0080】

【図1】金属板の被覆装置の一例を示す図

【符号の説明】

【0081】

- 1 クロムめっき鋼板
- 2 金属帯加熱装置
- 3 ラミネートロール
- 4 a、4 b フィルム



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 レトルト殺菌処理後の意匠性に優れるとともに、食品缶詰に要求される各種性能を兼ね備えた容器用樹脂被覆金属板を提供する。

【解決手段】 金属板と、この金属板の少なくとも片面に形成されたポリエステルを主成分とする樹脂層とを具備し、この樹脂層は、上層と金属板に接する下層とを備えた積層樹脂層であり、この樹脂層の上層は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を主成分とし、グリコール成分としてエチレングリコール及び 1、4－シクロヘキサンジメタノールを主成分とし、かつ全グリコール成分中の 1、4－シクロヘキサンジメタノール成分比率が 1～10 モル％であるポリエステルで構成され、前記樹脂層の下層は、親水性共重合ポリエステルで構成され、積層樹脂中に含まれるオリゴマー（環状三量体）含有量が、0.3～0.9 質量％である容器用樹脂被覆金属板。

【選択図】 図 1

出願人履歴

0 0 0 0 0 1 2 5 8

20030401

名称変更

5 9 9 0 3 7 7 7 9

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

J F E スチール株式会社